

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-327427

(43)Date of publication of application : 19.11.2003

(51)Int.Cl.

C01F 11/02
C04B 2/06

(21)Application number : 2002-137581 (71)Applicant : KYOWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.05.2002 (72)Inventor : SUZUKI TAKAFUMI
MATSUSHIMA MASATOSHI
MIYAUCHI SEIJI

(54) METHOD OF PRODUCING HIGH SPECIFIC SURFACE AREA CALCIUM
HYDROXIDE GRAIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of easily and economically producing calcium hydroxide grains having a large specific surface area.

SOLUTION: Quicklime (calcium oxide) is brought into reaction (digestion reaction) in water to obtain calcium hydroxide grains. In the production method, the digestion reaction is performed in the presence of at least one kind of additive selected from silicon based compounds, phosphorus based compounds, aluminum based compounds, inorganic acids and organic acids.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3674858
[Date of registration] 13.05.2005
[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-327427
(P2003-327427A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ・ト* (参考)
C 0 1 F 11/02		C 0 1 F 11/02	B 4 G 0 7 6
C 0 4 B 2/06		C 0 4 B 2/06	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-137581 (P2002-137581)

(22) 出願日 平成14年5月13日 (2002. 5. 13)

(71) 出願人 000162489

協和化学工業株式会社
香川県高松市屋島西町305番地

(72) 発明者 鈴木 隆文

香川県高松市屋島西町305番地 協和化学
工業株式会社内

(72) 発明者 松島 正敏

香川県高松市屋島西町305番地 協和化学
工業株式会社内

(74) 代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高比表面積水酸化カルシウム粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 比表面積が大きい水酸化カルシウム粒子の簡便且つ経済的な製造方法を提供する。

【解決手段】 生石灰（酸化カルシウム）を水中にて反応（消化反応）し、水酸化カルシウム粒子を得る際に、珪素系化合物、磷系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群より選ばれた少なくとも1種の添加物の存在下に消化反応することを特徴とする水酸化カルシウム粒子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 生石灰を水中にて反応（消化反応）せしめて水酸化カルシウム粒子を製造する方法において、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれた少なくとも一種の添加剤を含有する水中にて該消化反応を行うことを特徴とする水酸化カルシウム粒子の製造方法。

【請求項2】 得られた水酸化カルシウム粒子は、そのBET比表面積が $5\sim 40\text{ cm}^2/\text{g}$ である請求項1記載の水酸化カルシウム粒子の製造方法。

【請求項3】 得られた水酸化カルシウム粒子は、その平均2次粒子径（レーザ光回折散乱法による粒子径測定法による）が $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である請求項1記載の水酸化カルシウム粒子の製造方法。

【請求項4】 該添加物が、珪酸アルカリ、珪酸塩、含水珪酸、無水珪酸および結晶性珪酸よりなる群から選ばれた少なくとも一種の珪素系化合物である請求項1の水酸化カルシウム粒子の製造方法。

【請求項5】 該添加物が、燐酸、その塩、縮合燐酸、その塩、ポリ燐酸およびその塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種の燐系化合物である請求項1記載の水酸化カルシウム粒子の製造方法。

【請求項6】 該添加物が、アルミニウム塩、結晶性水酸化アルミニウムおよび無定形水酸化アルミニウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種のアルミニウム系化合物である請求項1記載の水酸化カルシウム粒子の製造方法。

【請求項7】 該添加物が、塩酸、硝酸および硫酸よりなる群から選ばれた少なくとも一種の無機酸である請求項1記載の水酸化カルシウム粒子の製造方法。

【請求項8】 該添加物が、クエン酸、酒石酸、エチレンジアミンの四酢酸、リンゴ酸、コハク酸およびそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種の有機酸である請求項1記載の水酸化カルシウム粒子の製造方法。

【請求項9】 水中に含有する添加剤の含有量が、生成する水酸化カルシウム粒子に対して0.2～1.0モル％の範囲である請求項1記載の水酸化カルシウム粒子の製造方法。

【請求項10】 添加物を含有し、 $30\sim 60^\circ\text{C}$ の温度の水中に攪拌下、生石灰を供給して消化反応せしめる請求項1記載の水酸化カルシウム粒子の製造方法。

【請求項11】 該消化反応後、反応混合物を $60\sim 170^\circ\text{C}$ の温度で5分～3時間熟成せしめる請求項1記載の水酸化カルシウム粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 高比表面積を有する水酸化カルシウム粒子の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、高性能で且つ簡便で経済的な高比表面積を有する水酸化カルシウム粒子の製造方法に関するものであ

る。

【0002】

【従来の技術】 水酸化カルシウム粒子は一般的に、生石灰（酸化カルシウム）を水と反応させる方法で製造されているが、水中での生石灰の溶解度が高いために結晶成長しやすく比表面積の小さい水酸化カルシウム粒子が生成する。特開2001-123071公報では、カルシウムに対して当量以上の水酸化アルカリ金属を含有する水溶液に、水溶性カルシウム塩水溶液を注加して反応させ、熟成する方法が記載されている。しかしながら、上記方法は原料が高価であることおよび副生溶解質を水洗する必要がある且つ生成する粒子が微粒子であるために処理が困難であるという問題がある。さらに、比表面積も十分に高いものが得られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の水酸化カルシウム粒子の前記した製造方法における問題を克服し、高比表面積を有する水酸化カルシウムを簡便且つ経済的に製造する方法の提供を目的とする。本発明の方法による水酸化カルシウム粒子は、比表面積が大きいので高活性であり、酸中和剤やハロゲン捕捉剤等としての用途が期待される。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、前記本発明の目的は、生石灰を水中にて反応（消化反応）せしめて水酸化カルシウム粒子を製造する方法において、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれた少なくとも一種の添加剤を含有する水中にて該消化反応を行うことを特徴とする水酸化カルシウム粒子の製造方法により達成される。

【0005】 かかる本発明の方法により、BET比表面積が $5\sim 40\text{ cm}^2/\text{g}$ 、 $20\sim 40\text{ cm}^2/\text{g}$ の高比表面積を有する水酸化カルシウム粒子が得られる。また得られた水酸化カルシウム粒子は、レーザ光回折散乱法による粒子径測定法に基づいて平均2次粒子径が $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $2.5\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0006】 以下本発明方法についてさらに具体的に説明する。

【0007】 本発明の方法は、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれた少なくとも一種の添加剤を含有する水中にて生石灰（酸化カルシウム）を消化反応させる。好適には前記添加物を含有し、 $10\sim 60^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30\sim 60^\circ\text{C}$ の水中に攪拌下に生石灰を供給して消化反応させる。反応温度は、生石灰を加えることによって自生熱により上昇し、例えば 90°C 以上に達する。

【0008】 消化反応中に含有される添加剤の具体的化合物について説明すると、（1）珪酸アルカリ、珪酸塩、含水珪酸、無水珪酸および結晶性珪酸（例えばクオ

ーツ)よりなる群から選ばれた少なくとも一種の珪素系化合物；(2) 燐酸、その塩、縮合燐酸、その塩、ポリ燐酸およびその塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種の燐系化合物；(3) アルミニウム塩、結晶性水酸化アルミニウムおよび無定形水酸化アルミニウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種のアルミニウム系化合物；(4) 塩酸、硝酸および硫酸よりなる群から選ばれた少なくとも一種の無機酸および(5) クエン酸、酒石酸、エチレンジアミンの四酢酸、リンゴ酸、コハク酸およびそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種の有機酸である。

【0009】本発明の方法において、前記した添加物の使用量は、生成する水酸化カルシウム粒子に対して0.1～2モル%、好適には0.2～1.0モル%が有利である。0.1モル%より少ないと結晶成長阻害剤としての効果が小さくなり、生成する水酸化カルシウム粒子の比表面積が小さくなる。2.0モル%を超えると、Ca-Si、Ca-Al、Ca-Pなどの化合物および無機酸Ca、有機酸Caが生成すると共に、生成する水酸化カルシウム粒子中のカルシウム含量が少なくなり純度のよい目的物質を得ることが困難となる。

【0010】本発明の方法において、前記添加剤がどのような作用により水酸化カルシウム粒子のBET表面積を大きくすることを可能としているのかは明らかではないが、添加剤が結晶成長阻害剤として働き結晶成長を制御するためと思われる。

【0011】本発明の方法により前述した消化反応を実施することにより、高比表面積を有する水酸化カルシウム粒子を得ることができるが、消化反応後さらに反応混合物を熟成することによって、さらに高品質の水酸化カルシウム粒子を得ることができる。この熟成は反応混合物を60～170℃、好ましくは80～120℃、最も好ましくは90～100℃の温度で、5分～3時間、好ましくは10分～2時間、より好ましくは20分～1時間実施することができる。

【0012】さらに反応終了後、もしくは熟成終了後、必要に応じて得られた水酸化カルシウム粒子を懸濁液中にて湿式ボールミルなどの粉碎手段で粉碎することもできる。粉碎することによって平均2次粒径が2μmより小さい粒子を得ることができる。

【0013】本発明の方法により得られた水酸化カルシウム粒子は、所望により、それ自体公知の表面処理剤、例えばアニオン系界面活性剤により、表面処理することもできる。表面処理により、樹脂等への相溶性を改良することができる。

【0014】本発明者らの研究によれば、水酸化アルカリ金属と水溶性カルシウムとの反応時に本発明の添加剤を利用することも可能であることが判明した。すなわち、水酸化アルカリ金属に珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸からなる群

より選ばれた少なくとも1種の添加剤を添加しておき攪拌下、水溶性のカルシウム塩を加えて反応することもできる。反応後、必要に応じて熟成する方法により目的の水酸化カルシウム粒子が得られる。しかしながら、この製造方法は原料が高価であることさらに副生溶解質を洗浄により除く必要があるため経済性において劣る。

【0015】さらに本発明者らの研究によれば、一般的に実施されている生石灰を水に投入し消化反応して得られる水酸化カルシウム粒子懸濁液に、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸からなる群より選ばれた少なくとも1種を添加し、熟成により目的物質を得ることも可能であることが判明したがその効果が弱く有用性において劣る(参考例参照)。

【0016】

【実施例】以下、実施例を掲げて本発明を詳述する。

【0017】実施例1-1～1-3

3L容ビーカーに水道水1.5リットルおよび珪素系化合物として、塩野義製薬株式会社製含水二酸化珪素(カープレックス#80、SiO₂含量95%)を、水酸化カルシウム粒子の収量の0.2モル%、0.5モル%または1.0モル%に相当する量、それぞれ、0.5g、1.3gまたは2.5gを入れ水温を約60℃に昇温後、生石灰(ウベマテリアルズ株式会社製カルシード)225gを攪拌下に投入し消化反応せしめた。その後、90℃で30分間攪拌した(反応温度は90℃以上に自生熱で上昇する)。冷却後、200メッシュの篩を通過し、汙過、脱水、乾燥、粉碎した。得られた粉末のBET比表面積およびレーザ光回折散乱法粒度分布測定機で測定した2次粒子の平均粒子径を表1に示す。

【0018】実施例2-1

実施例1において、珪素系化合物をアルミニウム系化合物として協和化学工業株式会社製乾燥水酸化アルミニウムゲル(S-100、Al含量28.6%)とした以外は実施例1と同様に処理した。得られた粉末のBET比表面積およびレーザ光回折散乱法粒度分布測定機で測定した2次粒子の平均粒子径を表1に示す。

【0019】実施例3-1

実施例1において、珪素系化合物を燐系化合物としてオルガノ株式会社製ポリリン酸ナトリウムとした以外は実施例1と同様に処理した。得られた粉末のBET比表面積およびレーザ光回折散乱法粒度分布測定機で測定した2次粒子の平均粒子径を表1に示す。

【0020】実施例4-1および4-2

実施例1において、珪素系化合物を無機酸として、塩酸または硝酸とする以外は実施例1と同様に処理した。得られた粉末のBET比表面積およびレーザ光回折散乱法粒度分布測定機で測定した2次粒子の平均粒子径を表1に示す。

【0021】実施例5-1～5-4

実施例1において、珪素系化合物を有機酸およびその塩

として、クエン酸ナトリウムまたは酒石酸とする以外は実施例1と同様に処理した。得られた粉末のBET比表面積およびレーザ光回折散乱法粒度分布測定機で測定した2次粒子の平均粒子径を表1に示す。

【0022】実施例6-1および6-2

実施例1の含水二酸化珪素0.5モル%および1.0モル%添加で得られた水酸化カルシウム懸濁液を、容量1Lのオートクレープに入れ120℃で2時間水熱処理を行った。冷後、200メッシュの篩を通過し、汙過、脱水、乾燥、粉碎した。得られた粉末のBET比表面積およびレーザ光回折散乱法粒度分布測定機で測定した2次粒子の平均粒子径を表1に示す。

【0023】実施例7-1および7-2

実施例1の含水珪素0.5モル%および実施例5のクエン酸ナトリウム0.5モル%添加で得られた水酸化カルシウム懸濁液を80℃に昇温後、攪拌下に、5%ステアリン酸ソーダー液(80℃)を加えて表面処理を行った。冷却後、200メッシュの篩を通過し、汉過、脱水、乾燥、粉碎した。なお、ステアリン酸ソーダー添加量は水酸化カルシウム表面を単分子層で覆える量とした。得られた粉末のBET比表面積およびレーザ光回折散乱法粒度分布測定機で測定した2次粒子の平均粒子径を表1に示す。

【0024】実施例8

実施例1の含水珪素0.5モル%添加で得られた水酸化カルシウム懸濁液を、湿式ボールミルとして、シンマルエンタープライゼス製ダイノミルを用いて、ガラスビーズ径0.5mm、ディスク周速10m/s、スラリー供給量250L/hの条件で粉碎し、汉過、脱水、乾燥、粉碎した。得られた粉末のBET比表面積およびレ

ーザ光回折散乱法粒度分布測定機で測定した2次粒子の平均粒子径を表1に示す。

【0025】実施例9-1~9-3

実施例1において、消化反応終了後の熟成(90℃で30分攪拌する)をしないこと以外実施例1と同様に処理した。得られた粉末のBET比表面積およびレーザ光回折散乱法粒度分布測定機で測定した2次粒子の平均粒子径を表1に示す。

【0026】比較例

3L容ビーカーに水道水1.5リットルを入れ水温を約60℃に昇温後、攪拌下に、生石灰225gを投入し消化反応する。その後、90℃で30分間攪拌した(反応温度は90℃以上に自生熱で昇温する。)。冷却後、200メッシュの篩を通過さし、汉過、脱水、乾燥、粉碎した。得られた粉末のBET比表面積、レーザ回折法粒度分布測定機で測定した2次粒子の平均粒子径を表1に示す。

【0027】参考例

3L容ビーカーに水道水1.5リットルを入れ、水温を約60℃に昇温後、攪拌下に、生石灰225gを投入し消化反応する。得られた水酸化カルシウム水溶液に、珪素系化合物として塩野義製薬株式会社製含水二酸化珪素(カープレックス#80, SiO₂含量95%)を、水酸化カルシウム収量の0.5モル%に相当する量を添加し、90℃で30分間攪拌した。冷後、200メッシュの篩を通過し、汉過、脱水、乾燥、粉碎した。得られた粉末のBET比表面積およびレーザ光回折散乱法粒度分布測定機で測定した2次粒子の粒子径を表1に示す。

【0028】

【表1】

	添加剤の 種類及び添加量	熟成条件	BET 比表面積 m ² /g	2次粒子の 平均粒子径 μm	表面処理
実施例1-1	含水二酸化珪素 0.2mol%	90℃,0.5時間	28.3	3.50	なし
実施例1-2	含水二酸化珪素 0.5mol%	90℃,0.5時間	31.8	3.22	なし
実施例1-3	含水二酸化珪素 1.0mol%	90℃,0.5時間	35.8	2.95	なし
実施例2-1	アルミニウムゲル 0.5mol%	90℃,0.5時間	15.0	6.32	なし
実施例3-1	ホリリン酸ナトリウム 0.5mol%	90℃,0.5時間	18.0	6.80	なし
実施例4-1	硝酸 0.5mol%	90℃,0.5時間	8.6	3.83	なし
実施例4-2	塩酸 0.5mol%	90℃,0.5時間	9.5	3.79	なし
実施例5-1	クエン酸ナトリウム 0.1mol%	90℃,0.5時間	30.0	2.38	なし
実施例5-2	クエン酸ナトリウム 0.5mol%	90℃,0.5時間	28.3	2.57	なし
実施例5-3	クエン酸ナトリウム 1.0mol%	90℃,0.5時間	22.0	2.71	なし
実施例5-4	酒石酸 0.5mol%	90℃,0.5時間	23.0	2.55	なし
実施例6-1	含水二酸化珪素 0.5mol%	120℃,2時間	32.0	3.50	なし
実施例6-2	含水二酸化珪素 1.0mol%	120℃,2時間	36.0	3.00	なし
実施例7-1	含水二酸化珪素 0.5mol%	90℃,0.5時間	28.0	3.15	あり
実施例7-2	クエン酸ナトリウム 0.5mol%	90℃,0.5時間	26.0	2.80	あり
実施例8	含水二酸化珪素 0.5mol%	90℃,0.5時間	32.0	1.00	なし
実施例9-1	含水二酸化珪素 0.2mol%	なし	26.5	3.65	なし
実施例9-2	含水二酸化珪素 0.5mol%	なし	30.0	3.50	なし
実施例9-3	含水二酸化珪素 1.0mol%	なし	33.0	3.00	なし
比較例	添加せず	90℃,0.5時間	1.9	6.48	なし
参考例	含水二酸化珪素 0.5mol%	90℃,0.5時間	7.0	5.02	なし

【0029】

【発明の効果】本発明方法によれば、高比表面積を有する水酸化カルシウム粒子が容易に得られる。得られた水酸化カルシウム粒子は、比表面積が大きいので高活性で

あることにより酸中和剤やハロゲン捕捉剤等としての用途が期待される。さらに、反応は生石灰の消化を利用するので熱エネルギーは自生熱でまかなえることができ安価に、また、簡便に製造できる。

フロントページの続き

(72)発明者 宮宇地 誠二
香川県高松市屋島西町305番地 協和化学
工業株式会社内

Fターム(参考) 4G076 AA10 AB02 BA24 BB03 BB08
BD02 CA28